

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-292603

(43)Date of publication of application : 16.10.1992

(51)Int.Cl.

C08F 2/32

C08F 8/00

C08F 20/06

(21)Application number : 03-081593

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.03.1991

(72)Inventor : YAMAMOTO TETSUYA
YOSHINAGA KENJI
NAKAMURA TOSHIKO
ITO KIICHI

(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER ABSORBING POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To reproducibly obtain the subject polymer excellent in percentage of water absorption, speed of water absorption and safety by carrying out reversed suspension polymerization of acrylic acid and an alkali metal salt thereof, etc., in the presence of hypophosphorous acid and a dispersant in an organic solvent and subsequently treating the resultant polymer with a silane coupling agent.

CONSTITUTION: Acrylic acid-based monomers mainly composed of acrylic acid and an alkali metal salt thereof (e.g. sodium acrylate) are dispersed in the presence of hypophosphorous acid, a dispersant (e.g. sorbitan monoesterate) and a radical polymerization initiator (e.g. ammonium persulfate) in an organic solvent (e.g. cyclohexane) and the resultant dispersion is subjected to reverse suspension polymerization to produce a highly water absorbing polymer. The above-obtained polymer is subsequently treated with a silane coupling agent (e.g. γ -glycidioxypropyltrimethoxysilane) represented by the formula $XR(3-a)SiY_n$ (X is functional group reactive with functional group of highly water absorbing polymer; R is organic group; Y is hydrolyzable group; n is 1-3) in the presence of water, thus obtaining the objective highly water absorbing polymer.

10 【添付書類】 266

刊
行
物
3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-292603

(43) 公報日 平成4年(1992)10月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	弁内整理番号	F I	技術分野
C 0 8 F	2/32	M C E	7442-4 J	
	8/00	M J B	8018-4 J	
	20/06	M L P	7242-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号	(71) 出願人
特願平3-81593	000000057 三菱油化株式会社
(22) 出願日	東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
平成 3 年 (1991) 9 月 20 日	(72) 発明者
	山 本 哲 也 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
	(72) 発明者
	吉 永 憲 司 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
	(72) 発明者
	中 村 俊 子 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
	(74) 代理人
	弁護士 佐藤 一雄 (外 2 名)
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性ポリマーの製造法

(57) 【要約】

【構成】 アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするアクリル酸系モノマーを、水至酸の共存下に、分散媒の存在下に有機溶媒中に分散させて逆相懸濁 *

X R (1-5) S 1 Y.

(但し、式中、X は高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、R は有機基を示し、Y は加水分解性基を示し、n は 1 ~ 3 の整数を示す)

*重合させて得られた高吸水性ポリマーを、水の存在で下記一般式 (1) で表されるシランカップリング剤で処理することを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

(1)

【効果】 本発明によれば、吸水倍率、吸水速度および安全性等の全ての要求性能を同時に満足する高吸水性ポリマーを再現性良く製造することができる。

(2)

特開平4-292503

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするアクリル酸モノマーを、次亜硫酸の共存下で、分散剤の存在下に有機溶媒中に分散させて逆相懸*



(但し、式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1〜3の整数を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】 本発明は、高吸水性ポリマーの製造法に関するものである。

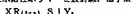
【0002】 本発明の製造法によって得られる高吸水性ポリマーは、純水に対する吸水能力はもちろん、生理食塩水、人工尿等の様々な電解質水溶液に対しても、従来にはない高い吸水能力を示し、しかも吸水ゲル強度が強いため、衛生材料、産業資材開発、農園高調保等の各種の吸水性材料に有利に使用することができるものである。

【0003】

【従来の技術】 近年、高吸水性ポリマーは、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水剤、結露防止剤、耐凍保持材、薬剤防水材等の産業用途、緑化、農園資用塗料にも利用されるようになってきており、これまでに多くのものが提案されている。

【0004】 この種の高吸水性ポリマーとしては、酸酐・アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸（塩）、アクリル酸（塩）・ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキシド等が知られている。

【0005】 これらの高吸水性ポリマーの内、比較的高い吸水性能に優れた、かつ安価に得られるポリマーとしては、ポリアクリル酸塩がある。このポリアクリル酸塩は、一般にアクリル酸およびそのアルカリ金属塩を重合させることにより得られ、このものを架橋、不溶化したものとして得る方法としては、例えばジビニルあるいはジアリル化合物のような架橋剤と共重合させる方法（米国特許369103号明細書）、特定のモノマー濃度以上で架橋剤の存在下に逆相懸濁重合を行ない、自己架橋型ポリマーを製造する方法（特公報54-30710号公報）、予め得られた水溶性ポリマーを放射線、電子線



(但し、式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1〜3の整数を示す)

【0010】 <効果> 本発明によれば、吸水倍率、吸水速度および安全性等の全ての要求性能を同時に満足する高吸水性ポリマーを再現性良く製造することができる。

【0011】 【発明の具体的な説明】

<アクリル酸モノマー> 本発明の重合反応で使用する

2

* 重合させて得られた高吸水性ポリマーを、水の存在下で下記一般式（1）で表されるシランカップリング剤で処理することと特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

(1)

※ 線、紫外線等の電磁波を照射して架橋させる方法等が公知である。しかし、これらの方法では、高い吸水率と優れた吸水速度を同時に満足する高吸水性ポリマーは得られなかった。

10 【0006】 一方、このアクリル酸モノマーの重合を、脂肪族アルコール共存下に、逆相懸濁重合により行ない、吸水倍率を向上させる方法が知られている（特公報63-52662号公報）。また、逆相懸濁重合において連鎖移動剤を使用し、吸水性能を向上させる方法（米国特許4698404号明細書、特開平2-255804号公報）がある。これらに使用されたアルコール類あるいは連鎖移動剤は、アクリル酸モノマーの自己架橋反応を、なんらかの形で阻害する化合物として期待されるが、これらの化合物を使用すると残存モノマーが

20 増大すると言う、安全上大きな問題点が生ずる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を改良して、吸水倍率、吸水速度および安全性等の全ての要求性能を同時に満足する高吸水性ポリマーを製造する方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 【発明の概要】

<要旨> 本発明者等は、上記の問題点を改良する目的で鋭意研究した結果、アクリル酸モノマーの逆相懸濁重合を次亜硫酸の共存下に行い、得られた高い高吸水性ポリマーをシランカップリング剤により処理することにより、より高い吸水性能を有し、残存モノマー量が著しく低い高吸水性ポリマーを極めて再現性良く製造できることを見いだし、本発明に到達したものである。

【0009】 即ち、本発明の高吸水性ポリマーの製造法は、アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするアクリル酸モノマーを、次亜硫酸の共存下で、分散剤の存在下に有機溶媒中に分散させて逆相懸濁重合させて得られた高吸水性ポリマーを、水の存在下で下記一般式で表されるシランカップリング剤で処理すること、と特徴とするものである。

(1)

れるアクリル酸モノマーは、アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするものである。ここで、「主成分とする」とは、このアクリル酸とそれらのアルカリ金属塩が90モル%以上占めることを意味するものである。そのようなアクリル酸モノマーの好ましい具体例は、溶媒中のカルボキシ基の20%以上、好ましくは50%以上、がアルカリ金属塩に中和されているものを主成分とするものである。この場合、中和度が

(3)

特開平4-292503

3

20%未満では、吸水能が小さくなり、得られた吸水ゲル強度も極端に小さいものとなってしまふ。中和度の上限は90%程度である。

[0012] これらの陰モノマーをアルカリ金属塩（中和する際のアルカリ剤としては、アルカリ金属の水酸化物や置換硫酸塩等）が使用可能であるが、好ましくは、アルカリ金属水酸化物である。そのようなアルカリ金属水酸化物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムが挙げられる。工業的入手の容易さ、価格および安全性の点からは、水酸化ナトリウムが最も好ましい。

[0013] 本発明で用いられる上記アクリル酸系モノマーの量は、多ければ多い程良い。具体的には水に対する中和後のモノマー濃度として20重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上である。モノマー濃度が高ければ高い程、単位バッチ当りの収量で有利になるばかりでなく、重合後の脱水操作が容易になるので経済的にも有利である。

[0014] なお、本発明では上記以外に、例えば下記のような、共重合性の二重結合を有するモノマーを使用することもできる。①メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリロイルプロパンスルホン酸およびその塩類、②イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸類のアルキルまたはアルコキシアルキルエステル類、③（メタ）アクリルアミド、④ビニルスルホン酸およびその塩類、⑤アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等、⑥（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、⑦ポリエチレングリコールモノ、⑧アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート等。

[0015] 上記の酸化合物の塩とは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等を示すものである。

[0016] これらのモノマーの使用量は、これらのモノマーが前述のアクリル酸系モノマーと良好に共重合し、得られた高吸水性ポリマーの性能を満足させる範囲であればよく、一概に規定できないが、例えばアクリル酸系モノマーに対して5モル%以下を示すことができる。

[0017] また、本発明では上記のモノマー以外に、架橋剤として、例えば、下記のようなモノマーを使用することができる。①ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、N,N'-メチレンジス（メタ）アクリルアミド等。のように分子内に二重結合を2個以上有し、アクリル酸系モノマーと共

4

重合性を示すもの、②エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジまたはポリグリシジルエーテル等のようなアクリル酸系モノマー中の官能基、例えばカルボキシル基と重合中あるいは重合後の乾燥時に反応しようとする官能基を二個以上有する化合物。

[0018] これらの架橋剤の使用量は一概に規定できないが、例えばアクリル酸系モノマーに対して5モル%以下を示すことができる。

[0019] なお、モノマーおよび架橋剤化合物の例示において、「（メタ）アクリル」および「（メタ）アクリレート」とは、「アクリル」および「メタクリル」ならびに「アクリレート」および「メタクリレート」を総称して示すものである。

[0020] <次亜硫酸塩>本発明による高吸水性ポリマーの製造法は、重合時に次亜硫酸塩を共存させることを一つの重要な特徴とするものである。

[0021] 次亜硫酸塩の使用量は、アクリル酸系モノマーに対して0.002〜0.5モル%、好ましくは0.001〜0.1モル%、である。次亜硫酸塩の使用量が、0.5モル%超過であると、得られた高吸水性ポリマーの水分成分が多くなり、吸水時にベトク質が顕著となり問題となる。

[0022] 本発明における次亜硫酸塩の作用は、十分解明されたわけではないが、アクリル酸系モノマーの重合の制御、特にアクリル酸系モノマーを所定の重合条件下におくことによって不可能的に生ずる自己架橋の制御、に関与するものと考えられる。

[0023] 同様の効果は、他の一般的な連鎖移動剤、例えばメタノール、硫酸アンモニウム、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、次亜硫酸ナトリウム等でもある程度得られるが、本発明での次亜硫酸塩は少量で効果的であり、また、残存モノマー量を著しく少なくでき、かつ耐水性良く高吸水性ポリマーを得ることができると他の化合物とは明らかに異なるものである。

[0024] <有機溶剤>本発明においては使用される有機溶剤としては、疎水性且つ不活性であれば良く、例えば、(イ)脂肪族炭化水素類、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等、(ロ)脂環族炭化水素類、例えばシクロヘキサン、シクロオクタタン、メチルシクロヘキサン等、(ハ)芳香族炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等、が好ましい。これらの中でも、シクロヘキサンが特に好ましい。

[0025] 有機溶剤の使用量は、重合反応系を液中水溶液のものにするため、および重合反応後の除去の点からして、アクリル酸系モノマーを含有する水溶液に対して、0.5〜5重量比にするのが望ましい。

[0026] <分散剤>本発明において使用される分散剤としては、(イ)非イオン性界面活性剤、例えばソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリ

(4)

特開平4-292603

5

セリン脂肪酸エステル等。(ロ) 縮合系誘導体、例えばセロースエーテル、セルロースエステル等。(ハ) カルボキシ基を含む高分子、例えば α -オレフィンと無水マレイン酸の共重合体またはそれらの誘導体、等を用いることができる。好ましくは、HLB 2~7の非イオン系界面活性剤、さらに好ましくはHLB 2~7のソルビタン脂肪酸エステルが使用され、室温で固体であるもの、特にソルビタンモノステアレート、が好ましい。

[0027] 分散剤の使用量は、アクリル酸系モノマーに対して、0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%、である。

[0028] <重合方法>本発明で使用される逆相懸濁重合は、通常、ラジカル重合開始剤の存在下に行われる。

[0029] ラジカル重合開始剤としては、アクリル酸系モノマーの溶液中に溶解するものであればよく、具体的に、有機または有機金属化合物、例えば過酸化物(アンモニウム塩、アルカリ金属塩(特にカリウム塩)その他)、過酸化水素、ジメチルペルオキシド、アセチルペルオキシド等がある。これらの過酸化物の他に所定の水溶性が得られるならば、アゾ化合物その他のラジカル重合開始剤。例えば2, 2'-アゾビス(3-アミノプロパン)二硫酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソプロピルアミン)二硫酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等も使用可能である。

[0030] 重合は、これらの水溶性ラジカル重合開始剤の分解によって開始されるわけであるが、本発明では水溶性ラジカル重合開始剤の分解は、慣用の手段である加熱の他に、化学物質によって重合開始剤の分解を促進する等の周知の方法で行うこともできる。

[0031] 重合開始剤が過酸化物であるとき、その分解促進物質は、還元性化合物(本発明では水溶性のもの)、たとえば過酸化物に対しては酸性至強酸塩、アスコルビン酸、アミン等であり、過酸化物と還元性化合物X(R₁...), S1Y。

(但し、式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1~3の整数を示す)

[0038] ここで、高吸水性ポリマーの官能基、具体的にはカルボキシ基、と反応しうる官能基Xとしては、例えばグリシジル基、アミノ基およびメルカプト基などを含有する有機基があげられ、有機基としては、例えばメチル基およびエチル基等の脂肪アルキル基があげられ、また加水分解性Yとしては、例えばアルコキシ基およびメトキシ基などがあげられる。

[0039] 従って、シランカップリング剤(1)の例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノ

6

*物との混合せからなる重合開始剤は「レドックス開始剤」として高化学的分野で周知のものである。従って、本発明で「重合開始剤」という用語は、このような分解促進物質との混合せ、特にレドックス開始剤、を包含するものである。

[0032] 上記のような水溶性ラジカル重合開始剤の使用量は、アクリル酸系モノマーに対して、一般的には0.001~10重量%、好ましくは0.01~1重量%、である。

[0033] 本発明の重合法に関する具体的な実施態様の一例を示せば、次の通りである。予めアクリル酸を中和してアルカリ金属塩水溶液とし、これに次亜燐酸およびラジカル重合開始剤を添加溶解し、窒素等の不活性ガスを導入し脱気を行ってアクリル酸系モノマーの水溶液を調製する。

[0034] 別に、HLB 2~7のソルビタン脂肪酸エステルをシクロヘキサン中に添加し、必要ならば若干加温して懸濁させ、その後、窒素など不活性ガスを導入して脱気を行った溶液を用意する。この溶液に上記アクリル酸系モノマーを含有する水溶液を添加して、所定温度に加熱しモノマーを重合させる。

[0035] 重合後のポリマーは、凝縮したビーザの粒子からなっていて、これは直接あるいは共沸脱水後、デカンテーションまたは濾過操作等によって分散媒と容易に分層することができるものである。なお、この懸濁ポリマーを、例えば120℃以下の温度で乾燥すれば、粉末状のポリマーとすることができる。

[0036] <シランカップリング剤による処理>
(イ) シランカップリング剤

本発明では、上記逆相懸濁重合で得られた高吸水性ポリマーを、水の存在下、シランカップリング剤で処理することをもつ重要な特徴とするものである。

[0037] 本発明の製造法で用いられるシランカップリング剤は、下記式(1)で表される化合物である。

(1)

ロビトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライドなどが挙げられる。

[0040] 本発明におけるシランカップリング剤の使用量は、高吸水性ポリマーの種類、そこに存在する水の量等によって多少異なるが、通常、高吸水性ポリマーに対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~3重量%、である。同使用量が少なすぎると吸水速度およびゲル強度の向上効果が得られなくなる

7

し、多すぎると処理後のポリマーの吸水倍率が低下する。

〔0044〕また、本発明においてはシランカップリング剤とともに、さらに一般的にシラノール結合触媒として知られているジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジブチレート、ジブチル錫ジブチレート等を添加して処理すれば、より効果的に吸水速度の制御された高吸水性ポリマーを得ることができる。

〔0045〕このシラノール結合触媒の使用量は、シランカップリング剤に対して、通常0.1～1000重量%、好ましくは1～500重量%、である。

〔0046〕(ロ) 処理対象
本発明のシランカップリング剤による処理をうけるべき対象は、先ず、前記定形高吸水合によって得られた高吸水性ポリマーであり、そのようなポリマーとしては、下記のものを実施することができる。①重合工程で得られた、脱水前の液中分散液としての含水高吸水性ポリマー、②上記①の分散液から分離した、含水高吸水性ポリマー、③重合工程で脱水して得られた、液中分散液としての、低含水量の高吸水性ポリマー、④上記③の分散液から分離した、低含水量の高吸水性ポリマー、⑤上記④のポリマーを脱水、乾燥処理された高吸水性ポリマー、⑥前記①から⑤、④から⑤、③から⑤あるいは④から⑤の中間に位置する高吸水性ポリマー。

〔0047〕そして、本発明における高吸水性ポリマーのシランカップリング剤による処理は、水の存在下で行われることを必須とするものである。水が存在しない場合は水が不足する状態でシランカップリング剤処理をしても初期の目的を達成することができない。

〔0048〕水の存在形態としては、高吸水性ポリマーが予め所定量の水を含有しているものでも、水を追加添加したものであるものでもよい。

〔0049〕本発明における水の存在量は、高吸水性ポリマーに対して0.5～300重量%、好ましくは5～150重量%、である。水の量が少なすぎると、高吸水性ポリマーが処理時に膨潤状態にならないために、シランカップリング剤との反応が有効に進行せず、処理に長時間を要するなど、工業的実用上の不利となる。また、水の量が多すぎると、得られたポリマーのゲル強度は向上するが、シランカップリング剤による脱水速度の向上効果が低下して、多量のシランカップリング剤が必要となり、ポリマーの脱水率も低下する。

〔0050〕(ハ) 処理
水の存在下のシランカップリング剤処理は、通常の乾燥において実施することができる。その処理態様としては、例えば①粒状の高吸水性ポリマーと水とシランカップリング剤との混合物を、攪拌下に反応させる方法、②粒状の高吸水性ポリマーと水とシランカップリング剤との混合物を不活性溶媒中で、スラリー状態で反応させる方法、③粒状の高吸水性ポリマーと水とシランカップリ

8

ング剤を不活性溶媒中で混合し、不活性溶媒を除去後、反応させる方法、等が挙げられる。

〔0051〕これらの各場合において使用する不活性溶媒としては、例えば(イ)アルコール類、例えばタノール、エタノール等、(ロ)ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等、(ハ)エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等、(ニ)炭化水素類、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等、(ホ)ハロゲン化炭化水素類、例えば四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド等、が挙げられる。

〔0052〕これらの不活性溶媒は、一価を用いてもよいし、二価以上を適宜に併用してもよい。シランカップリング剤で処理すべき高吸水性ポリマーが重合後に液中分散液の形でいてもよいことは前記したところであって、その場合の逆相懸濁重合工程由来の有機溶媒がこの場合の不活性溶媒に相当することはいふまでもない。

〔0053〕この不活性溶媒の使用量は、高吸水性ポリマーの種類や不活性溶媒の種類等によっても異なるが、高吸水性ポリマーに対して、通常5～1000重量%、好ましくは10～500重量%、である。不活性溶媒の使用量が少ないと、処理において取り扱う物質量が少なくなることから、処理装置等の稼働率がよくなるが、処理時の高吸水性ポリマーの分散性が悪くなり、脱水性能に劣化するために、効果的な分散方法が必要となる。

〔0054〕また、不活性溶媒の使用量が多すぎると、処理反応が進行しやすくなる反面において、取り扱う物質量が多くなり、装置等の稼働率が悪くなり、処理コストが高くなるなど、工業的に不利となる。

〔0055〕本発明における水の存在下のシランカップリング剤による処理速度は、シランカップリング剤の種類、シラノール結合触媒の量、不活性溶媒の種類と量、水の存在量、および高吸水性ポリマーの種類等によっても異なり、一概に規定できないが、通常、20～180℃、好ましくは50～150℃で、の範囲から適宜に規定される。

〔0056〕シランカップリング剤による処理時間も、一概に規定できないが、通常0.5～6時間の範囲にある。

〔0057〕必要に応じて行われるシランカップリング剤による処理の前後は、処理温度を例えば100℃以上の温度に保持すること、あるいは高圧により水分を除去すること、などにより達成される。

〔0058〕シランカップリング剤により処理されたポリマーは、そのまま、または、水分を除去して、場合により不活性溶媒による洗浄を経て、目的とする高吸水性ポリマーとなる。

(6)

特開平4-292603

9

10

[0055]

【実施例】以下の実施例は、本発明をより具体的に説明するためのものである。なお、高吸水性ポリマーの各吸水量は以下の方法に従い測定した。

[0057]〈吸水倍率〉

①純水吸水倍率

純水1000cc中に高吸水性ポリマー約0.2gを秤取り、マグネツトスターラーで攪拌しながら1時間吸水させる。吸水後、100メッシュふるいで15分ろ過し、その後、脱調ゲルの重量を測定し、下記式に従って純水吸水倍率を算出した。

$$\text{純水吸水倍率} = \frac{\text{脱調ゲル重量 (g)}}{\text{高吸水性ポリマー重量 (g)}}$$

②生理食塩水吸水倍率

高吸水性ポリマー約0.5gを秤取りし、250メッシュのナイロン袋(10cm×10cmの大きさ)に入れ、500ccの0.9%生理食塩水に1時間浸漬する。その後、ナイロン袋を引き上げ、15分ろ過した後、重量を測定し、プランク法で前記式と同様にして生理食塩水吸水倍率を算出した。

③人工尿吸水倍率

高吸水性ポリマー約0.5gを秤取りし、250メッシュのナイロン袋(10cm×10cmの大きさ)に入れ、500ccの人工尿に1時間浸漬する。その後、ナイロン袋を引き上げ、15分ろ過した後、重量を測定し、プランク法で前記式と同様にして人工尿吸水倍率を算出した。

$$\text{残存モノマー量(ppm)} = \frac{\text{乾燥後の重量 (g)} \times \text{乾燥前中のモノマー量 (ppm)}}{\text{乾燥前ポリマー重量 (g)}}$$

[0062]〈実施例1〉選種機、選流冷却機、温度計および窒素ガス導入管を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン12.1gを入れ、ソルビタンモノステアレート(HLB4.7)0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素を追い出した。

[0063]別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸4.8gと水6.4gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの2.5%水溶液7.0gを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水溶液に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として4.5重量%に相当する。次いで、架橋剤として、ジ- α -メチルホスファトリルアミド0.29g(対モノマー0.03モル%)、水酸化ナトリウム3.0%水溶液0.138g(対モノマー0.1モル%)、および開始剤として過硫酸カリウム0.0312g(対モノマー0.057モル%)を加えて溶解させた後、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素を追い出した。

[0064]前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、

*た。

[0058]〈ゲル強度〉高吸水性ポリマー0.5gに純水100gを吸水させ(200倍吸水)、吸水後のゲルをレオメーター(新島工業NMR-2002型)にて、セルがゲルに入り込む時点の力をゲル強度とした。

[0059]〈吸水速度〉図1に示す装置を用いて測定した。高吸水性ポリマー1gを小穴の開いた支持板の上の不織布上に置く。下方より人工尿を接触させたときに、高吸水性ポリマーが吸水した人工尿の重量を測定した。開始後、10分間に吸水した人工尿の量をもとに吸水速度とした。

[0060]〈ベツツキ〉高吸水性ポリマーの生理食塩水吸水倍率を測定した後の脱調ゲルのベツツキを手触りして測定した。ベツツキの判定は、下記の〇～△の3段階評価とした。

△：脱調ゲルはかなりサラサラしていてドライ感がある。

△：一部、脱調ゲルがベツツキ。

△：脱調ゲルがベツツキ、手がスベスベする。

[0061]〈残存モノマー〉高吸水性ポリマー0.5gを秤取りし、これを2リットルビーカー中の生理食塩水1リットルに添加し、約12時間攪拌下に充分膨潤させた。膨潤後のポリマーゲルを200メッシュふるいで濾別し、濾液中に溶解したモノマー量を、高速液体クロマトグラフィーにより測定し、下記に従って残存モノマー量を求めた。

攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせた後、油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、55℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数分後に75℃に達した。次いで、その内温を65～70℃に保持し、且つ攪拌しながら1時間反応させた。なお、攪拌は250rpmで行った。

[0065]1時間反応後、攪拌を停止すると、微細ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた高吸水性ポリマーの含水率を分析した結果、5.4重量%であった。

[0066]攪拌機を付設した、内容量200mlの耐压反応機に、この高吸水性ポリマー10.9g(乾燥ポリマー量5.0g)と、シランカップリング剤として、 γ -グリシドシロキシプロピルトリメトキシシラン0.1g(対ポリマー0.2重量%)とを添加、攪拌下混合し、105℃に昇温後1時間処理した。得られたポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して乾燥させて、さらさらとした高吸水性ポリマー5.0gを得た。以下、本後処理方法を方法Aと称す。

(7)

特開平4-292603

12

【0067】＜実施例2＞実施例1の後処理工程において、シランカップリング剤としてのγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.25g（対ポリマー0.5重量％）に変える以外は同様の操作を行って高吸水性ポリマー5.0gを得た。

【0068】＜実施例3＞実施例1で重合して得られたポリマーを取り出すことなく、1時間重合後、続けて抽液を100℃に昇温し4時間かけて共沸脱水を行った。抽液を停止するとポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したため、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた潤滑ポリマーの含水率を分析した結果、17重量％であった。

【0069】選択子を入れた、容量200mlのナス型フラスコに、この潤滑ポリマー60g（乾燥ポリマー量50g）、シクロヘキサン60g、シランカップリング剤として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.05g（対ポリマー0.1重量％）、およびシラノール結合剤として、ジ-n-ブチルジシラウレート0.125g（対シランカップリング剤2.50重量％）とを添加、攪拌下混合し、60℃で30分間加熱後、105℃の熱浴中に常圧下密着を留置させ、30分後さらに同温度にて、減圧下で水を留置させた。得られたポリマーをシクロヘキサンで洗浄して、さらさらとした高吸水性ポリマー5.0gを得た。以下、本発明の方法を方法Bと称す。

【0070】＜実施例4＞実施例1で重合して得られたポリマーを取り出すことなく、1時間重合後、続けて抽液を100℃に昇温し、4時間かけて共沸脱水を行った。抽液を停止するとポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したため、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた潤滑ポリマーの含水率を分析した結果、17重量％であった。

【0071】攪拌機の付設した、容量300mlの耐圧反応槽に、この潤滑ポリマー60g（乾燥ポリマー量50g）、シクロヘキサン60g、シランカップリング剤として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.1g（対ポリマー0.2重量％）、およびシラノール結合剤として、ジ-n-ブチルジシラウレート0.25g（対シランカップリング剤2.50重量％）とを添加、攪拌下混合し、60℃で30分間、続いて100℃の加熱下30分間処理した。得られたポリマーをデカンテーションによりシクロヘキサン相と分離し、少量のシクロヘキサンで洗浄後、減圧乾燥槽に移し、80～90℃に加熱して乾燥させて、さらさらとした高吸水性ポリマー6.0gを得た。以下、本発明の方法を方法Cと称す。

【0072】＜実施例5～6＞実施例3において、シランカップリング剤を、γ-アミノプロピルトリメトキシシランまたは、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランに替えた以外は同様に、高吸水性ポリマー

を得た。

【0073】＜実施例7～9＞実施例1において、次亜硫酸、または毎減縮であるN、N'-メチレンジスアクリルアミドの使用量を変えた以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0074】＜実施例10～12＞実施例1または3において、架橋剤を使用せず、次亜硫酸の使用量を変えた以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0075】＜実施例13～14＞実施例3において、架橋剤をポリエチレングリコールジアクリレート（n=9）またはトリメチロールプロパントリアクリレートに変え、実施例13においては次亜硫酸の使用量を変えた以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0076】＜実施例15～16＞実施例11において、共重合性のモノマーとしてビニルアルコールナトリウムまたはメタクリル酸を使用した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0077】＜実施例17～18＞実施例1において、分別剤をソルビタンモノラウレート（HLB 6.6）またはショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬株式会社製、商品名「DKエステルF-50」、HLB 6）に変えて使用した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0078】＜実施例19＞実施例1において、アクリル酸の使用量を4.0g、水を19.2g、水酸化ナトリウムの2.5%水溶液を6.2gに変えて、モノマー濃度を4.0重量％として使用した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0079】＜実施例20＞実施例1において、アクリル酸の使用量を3.5g、水を8.7g、水酸化ナトリウムの2.5%水溶液を7.7gに変えて、モノマー濃度を3.5重量％として使用した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0080】＜比較例1＞実施例1において、次亜硫酸を使用しない以外は同様に重合を行ったところ、内温が79℃まで上昇し、約1分後内容物が均質化し、攪拌不能となった。冷却後、フラスコを叩くと不定形のポリマーが攪拌棒、容器に凝着しており、それ以上の取扱いはできなかった。

【0081】＜比較例2＞実施例3において、後処理を抽液前の、含水率17%の潤滑ポリマーを、減圧乾燥槽中で、80～90℃にて乾燥し、後処理をしない高吸水性ポリマーを得た。

【0082】＜比較例3＞実施例1で重合して得られたポリマーを取り出すことなく、1時間重合後、続けて抽液を100℃に昇温し4時間かけて共沸脱水を行った。抽液を停止するとポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したため、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた潤滑ポリマーの含水率を分析した結果、17重量％であった。

(8)

特開平4-292603

13

【0083】 炭粉子を入れた、容量200mlのナス型フラスコに、この溶液ポリマー60g（乾燥ポリマー量50g）、メタノール80g、および処理剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.25g（対ポリマー0.5重量%）とを添加、撹拌下混合し、68℃で30分間処理後、105℃の油浴中にて常圧下溶液を留去させ、30分後さらに同温度にて、減圧下水を留去させた。得られたポリマーは一部凝集しており、乳鉢で攪拌して高吸水性ポリマー50gを得た。以下、本後処理方法を方法Dと称す。

【0084】 <比較例4~5>実施例10~11におい

14

て、次亜硫酸を使用しない以外は同様にして、高吸水性ポリマーを得た。

【0085】 <比較例6~8>実施例3において、次亜硫酸を使用しないで、メタノール、硫酸アンモニウムまたは次亜硫酸ナトリウムを使用する以外はほぼ同様にして、高吸水性ポリマーを得た。表1は、上記の実施例および比較例によって得られた高吸水性ポリマーの分析結果を示すものである。

【0086】

10

【表1】

(9)

特開平4-292603

[illegible]

[0087]

【発明の効果】本発明によれば、吸水倍率、吸水速度および安全性等の全ての要求性能を同時に満足する高吸水性ポリマーを再現性良く製造することができることは、「課題を解決するための手段」の項において前記したところである。

【図面の簡単な説明】

【図1】高吸水性ポリマーの吸水速度を測定するのに使

用した装璜の概略を示す図面である。

【符号の説明】

- 1 高吸水性ポリマー (1 g)
- 2 小穴の開いた支持板
- 3 不織布
- 4 人口尿
- 5 ビューレット
- 6 ゴム栓

(10)

特開平4-292603

7 バルブ

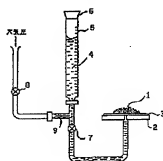
17

9 空気入口

18

8 バルブ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 尊一
三重県四日市市東9町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内